

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L20: Entry 1 of 1

File: DWPI

Oct 20, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-397644
DERWENT-WEEK: 199551
COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aliphatic- and silicone modified polyamide acid resin LC alignment agent -
for super-twisted nematic LC display device yielding high pre-tilt angle

PRIORITY-DATA: 1994JP-0061046 (March 30, 1994)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 07270803 A	October 20, 1995		009	G02F001/1337

INT-CL (IPC): C08G 73/10; C08L 79/08; G02F 1/1337

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07270803A

BASIC-ABSTRACT:

The liq. crystal alignment agent comprises a polyamide acid having an aliphatic acid structure of formula (1) and a silicone-modified polyamide acid of formula (2) as resin components and 1-10 wt. % N-methyl-2-pyrrolidone, 20-40 wt. % butyl cellosolve, and 50-80 wt. % ethyl carbitol as solvent. In the formulae, R= tetravalent aliphatic gp.; Ar1 and Ar3 = divalent ring structure; Ar2= tetravalent ring structure; mol ratio n:m = 30:70-95:5; k = 1-20; average repeating number of siloxane unit.

Also claimed is that the liq. crystal alignment agent is produced using the resin components and the solvent components.

USE - The liq. crystal alignment agent is used for producing a liq. crystal display device.

ADVANTAGE - The use of the liq. crystal alignment agent for the liq crystal display device forms a colour filter on the inside of a transparent electrode causing no damage, including dissolution, swelling to the colour filter. In coating the colour filter by the dye method, a good and uniform coating is provided on the colour filter. The liq. crystal alignment agent yields high pretilt angle required for a supertwisted nematic liq. crystal display device. The colour filter is available at up to 180 deg. C avoiding heat deterioration in the colour filter.

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-270803

(43) 公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 5			
C 0 8 G 73/10	N T F			
C 0 8 L 79/08	L R B			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-61046

(22) 出願日 平成6年(1994)3月30日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 江口 敏正

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 朝隈 純俊

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 脂肪酸構造を持つポリアミド酸とシリコーン変性ポリアミド酸とを樹脂成分とし、溶剤成分とその組成比がN-メチル-2-ピロリドン1~10重量%, ブチルセロソルブ20~40重量%, エチルカルビトール50~80重量%である液晶配向剤。

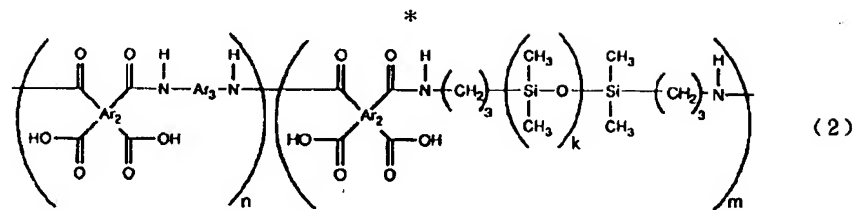
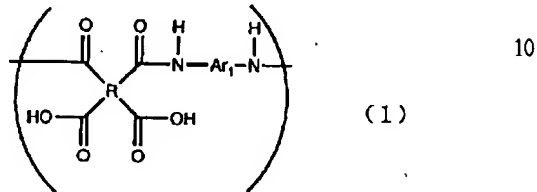
【効果】 染色法によって形成したカラーフィルター上に製膜した際に、良好な被膜の均一性が得られるとともにカラーフィルターにダメージを与えず、さらにカラーフィルターの熱劣化を避けられる180℃以下の低温で加工できSTN型液晶表示素子用として必要な高いプレティルト角を得ることができる液晶配向剤を提供する。

【特許請求の範囲】

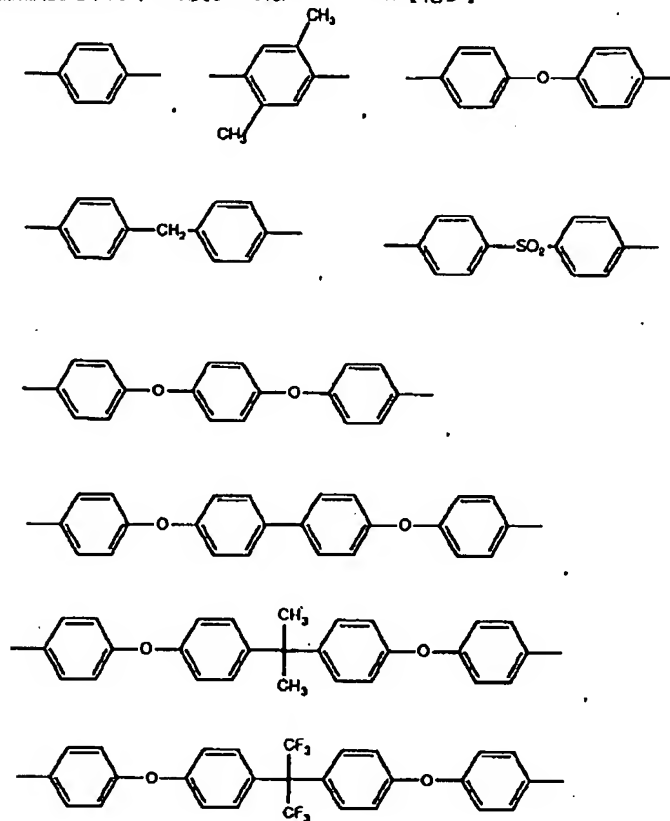
*【化2】

【請求項1】 一般式(1)で表される脂肪族酸構造を持つポリアミド酸と一般式(2)で表されるシリコン変性ポリアミド酸とを樹脂成分とし、溶剤成分とその組成比がN-メチル-2-ピロリドン1~10重量%, ブチルセロソルブ20~40重量%, エチルカルビトール50~80重量%である液晶配向剤。

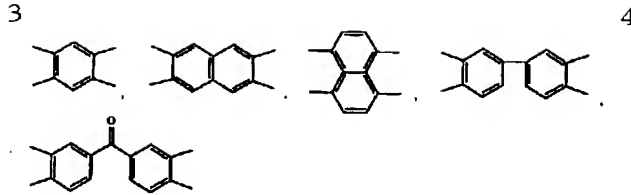
【化1】



(式中、Rは4価の脂肪族基を表し、Ar₁及びAr₃は ※ ※【化3】



の中から選ばれる構造を表し互いに同じであっても異なる構造でもよく、Ar₂は ★【化4】



の中から選ばれる構造を表す。n, mは樹脂成分合成時の仕込モル比を表し、n : mは30 : 70～95 : 5の範囲を表す。kは1以上20以下の数でシロキサンユニットの平均の繰返し数を表す。)

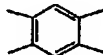
【請求項2】 一般式(1)におけるRが

【化5】



であり、一般式(2)におけるAr₂が

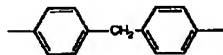
【化6】



であることを特徴とする請求項1記載の液晶配向剤。

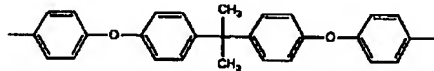
【請求項3】 一般式(1)におけるAr₁が

【化7】



であり、一般式(2)におけるAr₃が

【化8】



であることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶配向剤。

【請求項4】 請求項1記載の液晶配向剤の製造方法。

【請求項5】 請求項2記載の液晶配向剤の製造方法。

【請求項6】 請求項3記載の液晶配向剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶表示素子の製造に使用する液晶配向剤に関するものであり、さらに詳しくは透明電極の内側にカラーフィルターが形成される液晶表示素子に使用する際にカラーフィルターを溶解・膨潤させる等のダメージを与えず低温で加工でき高いプレティルト角を得ることができる液晶配向剤及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、液晶表示素子は、薄型ディスプレイとして広範囲に用いられてきている。液晶表示素子には、動作モードや駆動方式により種々の方式があるが、低コストで比較的表示品位に優れる方式としてスーパーツイステッドネマティック(STN)型液晶表示素子があり、可搬型のワードプロセッサやコンピュータ用に広く使用されている。液晶表示素子にはその内部で液晶を*

*均一に配向させる配向膜を基板上に形成するために液晶配向剤が用いられるが、STN用の液晶配向剤に要求される項目として、液晶分子の配向方向と基板のなす角度、即ちプレティルト角が4～8度とツイステッドネマティック(TN)型用に比べて高いことが挙げられる。このような高いプレティルト角を得ることができる液晶配向剤としては、特開昭62-297819号公報や特開平1-177514号公報に記載されるようなポリイミド前駆体溶液が挙げられる。

【0003】一方、液晶表示素子にカラーフィルターを組み合わせて表示をカラー化する事が行われている。一般に、カラーフィルターを組み合わせる場合、液晶を挟む透明電極基板の外側にこれが形成されているが、近年、カラー液晶表示素子の低コスト化を目的として、カラーフィルターを透明電極基板の内側に形成する方法がTN型液晶表示素子を中心に実用化されてきている。この液晶表示素子は液晶テレビ等を中心に使用されているが、表示の画質の向上要求が強い。そこで、これらの低コストなカラー液晶表示素子の画質向上のために、STN型を用いて同様の方法が検討されている。しかし、ここにおいて、以下のようなことが問題となっている。

【0004】液晶表示素子の透明電極の内側には液晶配向膜が形成されるが、カラーフィルターが透明電極の内側に形成されている場合、この上に液晶配向膜を形成すべく特開昭62-297819号公報に記載されるようなN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を主たる溶剤成分とする液晶配向剤や、特開昭61-205924号公報に記載されるようなγ-ブチロラクトン(GBL)を主たる溶剤成分とする可溶性ポリイミド型液晶配向剤を印刷すると、その溶剤によりカラーフィルターが溶解、膨潤またはひび割れ等のダメージを受けて使用不能になってしまう。

【0005】一方、カラーフィルターを透明電極の内側に形成するTN型液晶表示素子では次のような液晶配向剤を用いてこの問題の解決を図っている。すなわち、特公平4-33010号公報に示されるような脂肪酸テトラカルボン酸二無水物とジアミンからなるポリアミド酸を、エチルカルビトール(ECT)中で合成した後にカラーフィルターにダメージを与えない程度までブチルセロソルブ(BCS)を添加して使用している。しかし、特開昭62-297819号公報や特開平1-177514号公報に記載される液晶配向剤でテトラカルボン酸二無水物として脂肪酸テトラカルボン酸二無水物を用いた場合は、220～250℃で焼成しないとSTN型に

必要な4〜8度のプレティルト角を発現することはできないため、カラーフィルターの耐熱性から焼成温度が最高180℃程度に制限される前記方式のカラーSTN型液晶表示素子には使用することができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような液晶配向剤の問題点を解決し、カラーフィルターにダメージを与えず180℃以下の低温で加工でき高いプレティルト角を得ることができる液晶配向剤及びその製造方法を提供するものである。

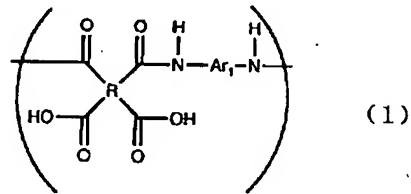
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)で表される脂肪族構造を持つポリアミド酸と一般式(2)で表されるシリコン変性ポリアミド酸を樹脂成分とし、溶剤成分とその組成比がN-メチル-2-ピロリ *

* ドン1〜10重量%, プチルセロソルブ20〜40重量%, エチルカルビトール50〜80重量%である液晶配向剤及びその製造方法である。

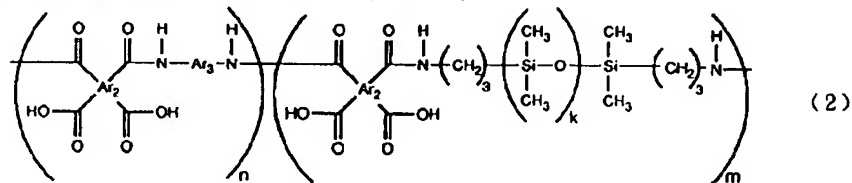
【0008】

【化1】



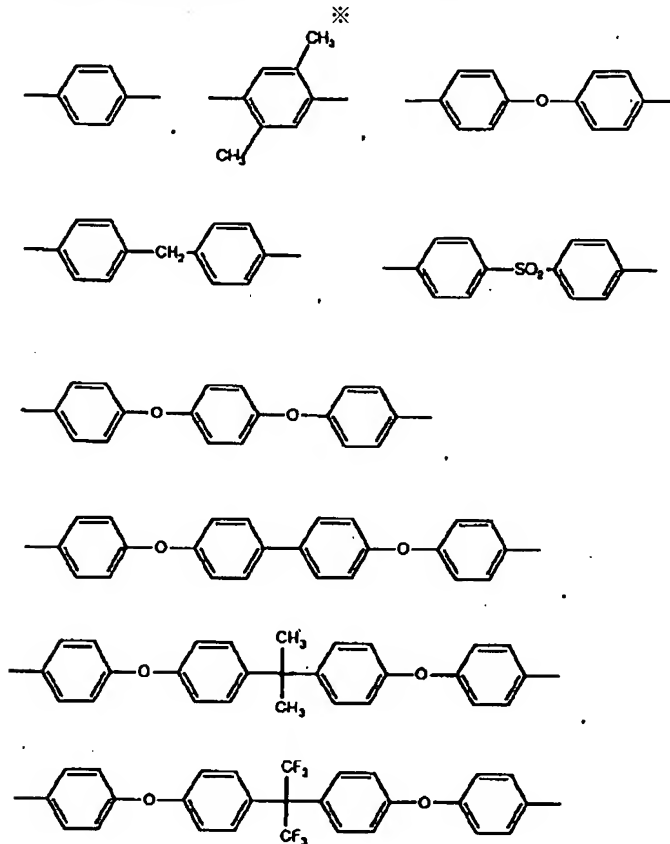
10

【化2】



【0009】(式中、Rは4価の脂肪族基を表し、Ar₁ 及びAr₃は

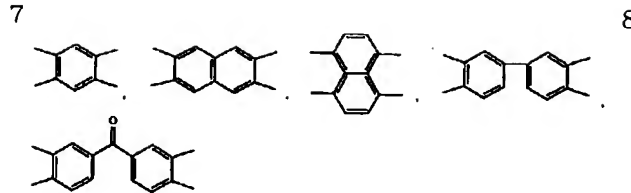
※【化3】



の中から選ばれる構造を表し互いに同じであっても異なってもよく、Ar₂は

★【化4】

★50

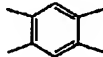


の中から選ばれる構造を表す。n, mは樹脂成分合成時の仕込モル比を表し、n : mは30 : 70~95 : 5の範囲を表す。kは1以上20以下の数でシロキサユニットの平均の繰り返し数を表す。)

【0010】さらに、一般式(1)におけるRが

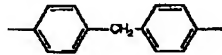


であり、一般式(2)におけるAr₂が



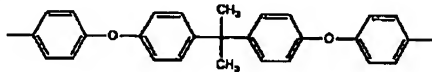
である前記の液晶配向剤及びその製造方法であり、一般式(1)におけるAr₁が

【化7】



であり、一般式(2)におけるAr₃が

【化8】



である前記の液晶配向剤及びその製造方法である。

【0011】本発明の液晶配向剤はNMPやGBLに比べカラーフィルターへのダメージが小さいECT中でも合成可能な一般式(1)で表される脂肪酸構造を持つポリアミド酸と、ECT中での合成は不可能であるものの合成後はこの溶剤に溶解し低温焼成でも高いプレティルト角を発現する一般式(2)で表されるシリコーン変性ポリアミド酸を樹脂成分としている。そのため本配向剤全体では、溶剤成分中のNMPが10重量%以下の濃度でも均一な溶液を得ることができる。

【0012】本発明の液晶配向剤の溶剤成分とその組成比は、溶剤全体を100%としたとき、NMP1~10重量%、BCS20~40重量%、ECT50~80重量%である。NMPが10重量%を超えるとカラーフィルターにダメージを与える。NMPが1%未満であるとシリコーン変性ポリアミド酸の合成が困難となる。BCSは単独ではカラーフィルターに全く影響を与えず、その点からは多いほど良いが、40重量%をこえると溶剤全体の揮発性が高くなりすぎて印刷性の低下を招く。また20重量%未満であるとカラーフィルターにダメージを与える。両特性のバランスから、BCSは30~35重量%であることがより好ましい。溶剤成分のうち最も

*多いECTは本発明の液晶配向剤の樹脂成分を溶解する能力があり、かつNMPに比べカラーフィルターへの影響が弱い。ECTが50重量%未満であると溶解性が不足で液晶配向剤が不均一になり濁ったりゲル化を起こす等の問題を生じ、80重量%以上であるとカラーフィルターへダメージを与える。本発明においては、NMP、BCS、ECTが前記の組成範囲にある範疇で、それ以外の溶剤を添加することもできる。NMP、BCS、ECT以外に添加できるものの例を挙げると、GBL、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、フェノキシエタノール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジメチルジグリム、ジエチルジグリム、ジブチルジグリム、ジメチルトリグリム、ジメチルトetraグリム、シクロヘキサノン、プロピレンカーボネート、トルエン、キシレン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0013】本発明中の一般式(1)で表される脂肪酸構造を持つポリアミド酸は、ECTを反応溶媒として脂肪酸テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより得る。反応溶媒としてはNMP、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等を使用することも可能であるが、ECT以外の溶媒中で反応を行った場合には最終的に本発明の溶剤組成とするために溶剤の置換を行わなければならないことから高コストになることと廃棄物量が多くなることから好ましくない。脂肪酸テトラカルボン酸二無水物の例を挙げると、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2,2,2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,4,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物等であるがこれらに限定されるものではない。さらに、これらの脂肪酸テトラカルボン酸二無水物の中でもブタンテトラカルボン酸二無水物を用いることがより好ましい。ジアミンとしてはp-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノ-p-キシレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]アロパン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロア

ロパンが使用でき、これらのジアミンの中でも4,4'-ジアミノジフェニルメタンを用いることがより好ましい。

【0014】本発明中の一般式(2)で表されるシリコーン変性ポリアミド酸はNMPを反応溶媒として芳香族テトラカルボン酸二無水物とシリコーンジアミン及びその他のジアミンを反応させることにより得る。芳香族テトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を用いることが可能で、ピロメリット酸二無水物を用いることがより好ましい。シリコーンジアミンとしては1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,11-ビス(3-アミノプロピル)ヘキサ(ジメチルシロキサン)等を用いることができる。シリコーンジアミン以外のジアミンとしてはp-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノ-p-キシレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンが使用でき、これらのジアミンの中でも2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンを用いることがより好ましい。一般式(2)中でシリコーンジアミン以外のジアミンとシリコーンジアミンの比n:mは30:70~95:5の範囲である。nが30より少ない範囲であると良好な配向性が得られず、nが95より多い範囲であると必要なプレティルト角を発現することができない。

【0015】

【実施例】以下、実施例により詳細を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何等限定されるものではない。

【0016】(実施例1) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 20.0 2g(0.100モル)をECT 250g中に溶解させる。この系に、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラン)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物 26.42g(0.100モル)を投入し乾燥窒素流入下10~15℃で12時間反応しポリアミド酸を合成した。この溶液100gにECT 124.01gとBCS 89.29gを加え溶剤組成がECT/BCS=70/30である濃度5%の脂肪酸構造を持つポリアミド酸溶液(A)を得た。一方、温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラ

ルフラスコ中、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 26.82g(0.100モル)をNMP 131.8g中に分散させ系の温度を0~5℃にする。原料投入口に滴下ロートを取り付け1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 14.91g(0.060モル)を乾燥窒素流入下1時間かけて滴下し、滴下後さらに0~5℃で2時間攪拌を続ける。原料投入口から滴下ロートを取り外し4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル 14.74g(0.040モル)を投入しさらに5時間反応を続けてた。10~15℃で12時間反応しシリコーン変性ポリアミド酸を合成した。この溶液100gにECT 329.0gとBCS 171.0gを加え溶剤組成がNMP/ECT/BCS=12/58/30である濃度5%のシリコーン変性ポリアミド酸溶液(B)を得た。脂肪酸構造を持つポリアミド酸溶液(A) 50.0gとシリコーン変性ポリアミド酸溶液(B) 50.0gを十分に混合し溶剤組成がNMP/ECT/BCS=6/64/30である液晶配向剤を得た。

【0017】この液晶配向剤を透明電極上に染色法によって形成したカラーフィルターを持つ基板に印刷しオーブン中80℃5分間プリベークした後165℃1時間の焼成を行った。肉眼で観察したところ、印刷ムラは無く均一な被膜が形成されていた。顕微鏡で観察したところ、カラーフィルターにひび割れ等のダメージは見られなかった。透明なガラス基板上に同様にして配向膜を形成し、ラビングを行った後セルギャップ50μmのアンチパラレルセルを作製した。液晶はメルク社製ZLI-2293を注入した。クリスタルローテーション法によりプレティルト角を測定したところ5.0度であった。

【0018】(実施例2) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、4,4'-ジアミノジフェニルメタン 19.83g(0.100モル)をECT 250g中に溶解させる。この系に、ブタンテトラカルボン酸二無水物 19.81g(0.100モル)を投入し乾燥窒素流入下10~15℃で12時間反応しポリアミド酸を合成した。この溶液100gにECT 53.12gとBCS 75.08gを加え溶剤組成がECT/BCS=65/35である濃度6%の脂肪酸構造を持つポリアミド酸溶液(C)を得た。一方、温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、ピロメリット酸二無水物 21.81g(0.100モル)をNMP 127.8g中に分散させ系の温度を0~5℃にする。原料投入口に滴下ロートを取り付け1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 12.43g(0.050モル)を乾燥窒素流入下1時間かけて滴下し、滴下後さらに0~5℃で2時間攪拌を続ける。原料投入口から滴下ロートを取り外し2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 20.53g

11

(0.050モル)を投入しさらに5時間反応を続けた。10~15℃で12時間反応しシリコン変性ポリアミド酸を合成した。この溶液100gにECT 235.5gとBCS 164.5gを加え溶剤組成がNMP/ECT/BCS=15/50/35である濃度6%のシリコン変性ポリアミド酸溶液(D)を得た。脂肪酸構造を持つポリアミド酸溶液(C)80.0gとシリコン変性ポリアミド酸溶液(D)20.0gを充分に混合し溶剤組成がNMP/ECT/BCS=3/62/35である液晶配向剤を得た。

【0019】この液晶配向剤を透明電極上に染色法によって形成したカラーフィルターを持つ基板に印刷しオープン中80℃5分間プリベークした後180℃1時間の焼成を行った。肉眼で観察したところ、印刷ムラは無く均一な被膜が形成されていた。顕微鏡で観察したところ、カラーフィルターにひび割れ等のダメージは見られなかった。透明なガラス基板上に同様にして配向膜を形成し、ラビングを行った後セルギャップ50μmのアンチパラレルセルを作製した。液晶はメルク社製ZLI-2293を注入した。クリスタルローテーション法によりプレティルト角を測定したところ8.0度であった。

【0020】(実施例3) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 41.05g(0.100モル)をECT 250g中に溶解させる。この系に、ブタンテトラカルボン酸二無水物 19.81g(0.100モル)を投入し乾燥窒素流入下10~15℃で12時間反応しポリアミド酸を合成した。この溶液100gにECT 118.9gとBCS 107.4gを加え溶剤組成がECT/BCS=65/35である濃度6%の脂肪酸構造を持つポリアミド酸溶液(E)を得た。一方、温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、ピロメリット酸二無水物 21.81g(0.100モル)をNMP 137.1g中に分散さ

12

せ系の温度を0~5℃にする。原料投入口に滴下ロートを取り付け1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 7.456g(0.030モル)を乾燥窒素流入下1時間かけて滴下し、滴下後さらに0~5℃で2時間攪拌を続ける。原料投入口から滴下ロートを取り外し4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 14.02g(0.070モル)を投入しさらに5時間反応を続けた。10~15℃で12時間反応しシリコン変性ポリアミド酸を合成した。この溶液100gにECT 168.4gとBCS 131.6gを加え溶剤組成がNMP/ECT/BCS=19/46/35である濃度6%のシリコン変性ポリアミド酸溶液(F)を得た。脂肪酸構造を持つポリアミド酸溶液(E)80.0gとシリコン変性ポリアミド酸溶液(F)20.0gを充分に混合し溶剤組成がNMP/ECT/BCS=4.8/60.2/35である液晶配向剤を得た。

【0021】この液晶配向剤を透明電極上に染色法によって形成したカラーフィルターを持つ基板に印刷しオープン中80℃5分間プリベークした後150℃2時間の焼成を行った。肉眼で観察したところ、印刷ムラは無く均一な被膜が形成されていた。顕微鏡で観察したところ、カラーフィルターにひび割れ等のダメージは見られなかった。透明なガラス基板上に同様にして配向膜を形成し、ラビングを行った後セルギャップ50μmのアンチパラレルセルを作製した。液晶はメルク社製ZLI-2293を注入した。クリスタルローテーション法によりプレティルト角を測定したところ4.0度であった。

【0022】(実施例4~9) 以下、原料である酸二無水物とジアミン、脂肪酸構造を持つポリアミド酸とシリコン変性ポリアミド酸の混合比、溶剤組成比をかえた以外は実施例3と同様に、印刷ムラ、カラーフィルターのダメージ、プレティルト角について評価し、表1の結果を得た。

【0023】

【表1】

	a) 脂肪酸構造を持つ ポリアミド酸		b) シリコン変性ポリアミド酸			a)/b)の 混合比 (重量%)	溶剤組成比 (重量%) NMP/ECT/BCS	印刷ムラ	好-7/好- ダメージ	プレティ ルト角 (度)
	酸二無水物	ジアミン	酸二無水物	シリコンジ アミン(mol%) ¹⁾	ジアミン (mol%) ¹⁾					
実施例 4	BTA	DDS	BPDA	G1(40)	1,4-APB(60)	75/25	4/61/35	無(良好)	無(良好)	4.5
実施例 5	FMCA	2,5-DPX	BTDA	G5(20)	BAPB(80)	50/50	8/62/30	無(良好)	無(良好)	4.0
実施例 6	CBTA	DDE	NTDA	G9(10)	DDE(90)	90/10	5/60/35	無(良好)	無(良好)	4.3
実施例 7	BOEDA	PPD	BPDA	G1(40)	HFBAPP(60)	80/20	4/66/30	無(良好)	無(良好)	5.5
実施例 8	CPTA	DDE	PMDA	G1(40)	BAPP(60)	70/30	8/56/35	無(良好)	無(良好)	6.0
実施例 9	CHTA	DDM	PMDA	G1(40)	BAPP(60)	70/30	8/56/35	無(良好)	無(良好)	6.0

1) 〇内はシリコン変性ポリアミド酸の原料の全ジアミン(シリコンジアミンとジアミンの合計)を100%としたときの組成(mol%)を表す。

【0024】(表中の略号)

BTA; ブタンテトラカルボン酸二無水物
 DDS; 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン
 G1; 1,3-ビス(アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(一般式(2)中のk=1を与えるもの)
 1,4-APB; 1,4-ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン
 FMCA; 5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物
 2,5-DPX; 2,5-ジアミノ-p-キシレン
 BTDA; 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物
 G5; ビス(アミノプロピル)ポリ(ジメチルシロキサン)で一般式(2)中のk=5を与えるもの
 BAPB; 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル
 CBTA; シクロブタンテトラカルボン酸二無水物
 DDE; 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
 NTDA; 2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物
 G9; ビス(アミノプロピル)ポリ(ジメチルシロキサン)で一般式(2)中のk=9を与えるもの
 BOEDA; ビシクロ[2,2,2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物
 PPD; p-フェニレンジアミン
 BPDA; 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
 HFBAPP; 2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン
 CPTA; 1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物
 PMDA; ピロメリット酸二無水物

* CHTA; 1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物

20 BAPP; 2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

【0025】(比較例1) 実施例2における、溶剤組成がNMP/ECT/BCS=15/50/35である濃度6%のシリコン変性ポリアミド酸溶液(D)を単独で液晶配向剤とした。この液晶配向剤を透明電極上に染色法によって形成したカラーフィルターを持つ基板に印刷しオープン中80℃5分間プリバークした後180℃1時間の焼成を行った。肉眼で観察したところ、印刷ムラは無く均一な被膜が形成されていた。顕微鏡で観察したところ、カラーフィルターに多数のひび割れが見られるとともに変色が起こっており、カラーフィルターに使用不可能なダメージを与えていた。

30 【0026】(比較例2) 実施例2における、溶剤組成がECT/BCS=65/35である濃度6%の脂肪酸構造を持つポリアミド酸溶液(C)を単独で液晶配向剤とした。この液晶配向剤を透明電極上に染色法によって形成したカラーフィルターを持つ基板に印刷しオープン中80℃5分間プリバークした後150℃2時間の焼成を行った。肉眼で観察したところ、印刷ムラは無く均一な被膜が形成されていた。顕微鏡で観察したところ、カラーフィルターにひび割れ等のダメージは見られなかった。透明なガラス基板上に同様にして配向膜を形成し、ラビングを行った後セルギャップ50μmのアンチパラレルセルを作製した。液晶はメルク社製ZLI-2293を注入した。クリスタルローテーション法によりプレティルト角を測定したところ0.8度であった。

40 【0027】(比較例3) 実施例2において、濃度6%の脂肪酸構造を持つポリアミド酸溶液(C)を得る際に加えるECTとBCSの量をそれぞれ53.12gから31.67g、75.08gから96.53gにかえて

15

溶剤組成がECT/BCS=55/45である脂肪族酸構造を持つポリアミド酸溶液(C')を得た。さらにシリコン変性ポリアミド酸溶液(D)を得る際に加えるECTとBCSの量をそれぞれ235.5gから188.5g、164.5gから211.5gにかえて溶剤組成がNMP/ECT/BCS=15/40/45であるシリコン変性ポリアミド酸溶液(D')を得た。脂肪族酸構造を持つポリアミド酸溶液(C')80.0gとシリコン変性ポリアミド酸溶液(D')20.0gを十分に混合し溶剤組成がNMP/ECT/BCS=3/52/45である液晶配向剤を得た。この液晶配向剤を透明電極上に染色法によって形成したカラーフィルターを持つ基板に印刷しオープン中80℃5分間プリベークした後180℃1時間の焼成を行った。顕微鏡で観察したところカラーフィルターにひび割れ等のダメージは見られなかったが、肉眼で被膜を観察したところ、膜厚にムラがあり均一な被膜が形成されていなかった。

【0028】実施例1～9で製造した液晶配向剤についてはいずれも、染色法によって形成したカラーフィルターを持つ基板に印刷した際の被膜の均一性が良好でありカラーフィルターへのダメージも与えていない。さらに

16

プレティルト角についても4～8度を発現しておりSTN型液晶表示素子用として使用可能である。

【0029】比較例1では溶剤中のNMPが多すぎたためカラーフィルターにダメージを与えてしまった。

【0030】比較例2では染色法によって形成したカラーフィルターを持つ基板に印刷した際の被膜の均一性が良好でありカラーフィルターへのダメージも与えていないものの、プレティルト角が0.8度と低く、STN型液晶表示素子用としては使用不可能であった。

【0031】比較例3ではカラーフィルターに対するダメージはないものの溶剤中のBCSが多すぎたため被膜の膜厚が不均一になってしまった。

【0032】

【発明の効果】本発明の液晶配向剤及びその製造方法は、染色法によって形成したカラーフィルター上に製膜した際に、良好な被膜の均一性が得られるとともにカラーフィルターにダメージを与えず、さらにカラーフィルターの熱劣化を避けられる180℃以下の低温で加工できSTN型液晶表示素子用として必要な高いプレティルト角を得ることができる液晶配向剤を提供するものである。